

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-65951

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 03 C 3/062  
4/08

識別記号

庁内整理番号

6674-4G  
6674-4G

⑬ 公開 昭和62年(1987)3月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 紫外線透過赤外線吸収耐熱ガラス

⑮ 特 願 昭60-163923

⑯ 出 願 昭60(1985)7月26日

⑰ 発 明 者 藤 原 成 利 八王子市栢田町1214-1 めじろ台ハイム614  
⑱ 出 願 人 ホ ー ヤ 株 式 有 限 公 司 東京都新宿区中落合2丁目7番5号  
⑲ 代 理 人 弁 理 士 朝 倉 正 幸

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

紫外線透過赤外線吸収耐熱ガラス

## 2. 特許請求の範囲

wt% 表示で、

$35 \leq P_2O_5 \leq 70$

$5 \leq SiO_2 \leq 40$

$5 \leq Al_2O_3 \leq 25$

$0 \leq B_2O_3 \leq 20$

$0 \leq R_2O_3 \leq 15$

$0 \leq RO \leq 15$

から成り、これらの成分の合計量が少なくとも95

wt% 以上であるガラスに、 $0 < NiO \leq 15$ 、

$0 \leq CoO \leq 15$  の範囲で  $NiO$  あるいは  $CoO$  を

割合添加したガラス組成を有し(但し、 $R_2$

$O_3$  は  $Ga_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、

$Gd_2O_3$  の内の少なくとも一つを示し、 $RO$  は

2価金属の酸化物を示す)、かつ膨張係数が  $70 \times$

$10^{-7}/^{\circ}C$  以下であることを特徴とする紫外線透過

赤外線吸収耐熱ガラス。

## 3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は光源からの紫外線を遮断し、340nm 近傍の紫外線透過する耐熱ガラスに関する。

【従来の技術】

例えば、血液分析装置では、光源からの340nm 近傍の紫外線を利用するが、同時に光源から発せられる紫外線を遮断する必要がある。この目的のためにこれまで2価のフェイオンの赤外線吸収バンドを利用した通称“熱線吸収ガラス”が用いられて来た。

しかし、このガラスは光源からの強い紫外線を受けるとソーラリゼーションを起こし、340nm を含む紫外域にかなり強い吸収を生じる。その結果、光源からの紫外線を有効に利用できなくなる。しかも、その成合いは照射時間と共に強まるため、血液分析装置の信頼性にも大きく影響する。

【問題を解決するための手段】

本発明者は、2価のフェイオンの赤外線吸収バ

ンドを利用した通称“熱線吸収ガラス”の基礎組成とソーラリゼーションの関係について、詳細に検討してみたが、基礎組成によってソーラリゼーションの程度に多少の差は認められるものの、組成の改良によって実用上問題にならないレベルにまでソーラリゼーションを抑えることは極めて難しいことが分かった。

紫外線照射によって生じる正孔を2面のF e イオンが捕獲するために、ソーラリゼーションを起こす訳であるが、特に通称“熱線吸収ガラス”の場合、熱線吸収効率を高めるために、2面のF e イオンが多量に含有せしめられているため、基礎組成にはさほど関係なく、紫外線照射によってソーラリゼーションの原因である正孔が容易に生じるものと思われる。

そこで、本発明者は血液分析装置などで要求されるガラスの基本特性（紫外線を透過し、赤外線を遮断し、ソーラリゼーションを起こしにくく、かつ耐熱性があること）に立ち返り、この基本特性を満足するガラスが作れないかどうか、詳細に

検討した。その結果、低膨張の燐酸含有ガラスにNiを添加し（場合によってはCoも少量添加した方が好ましい）、酸化性雰囲気中で溶解したガラスであれば、上記の特性を満足することが分かった。このガラスはいわゆる“熱線吸収ガラス”異なり、可視光をほとんど透過しないが、血液分析装置などで要求されるガラスの基本特性（紫外線を透過し、赤外線を遮断し、ソーラリゼーションを起こしにくく、かつ耐熱性があること）を十分に満足する。

このガラスがソーラリゼーションを起こしにくいのは、正孔捕獲中心となる2面のF e イオンなどが少ないことによる。

本発明のガラスには、Niが添加（場合によってはCoも少量添加した方が好ましい）されることが必須であるが、その基礎ガラスは次に示す燐系ガラスが最適である。

即ち、wt% 表示で、

$$35 \leq P_2O_5 \leq 70$$

$$5 \leq SiO_2 \leq 40$$

$$5 \leq Al_2O_3 \leq 25$$

$$0 \leq B_2O_3 \leq 20$$

$$0 \leq R_2O_3 \leq 15$$

$$0 \leq RO \leq 15$$

から成り、これらの成分の合計量が少なくとも95wt%以上である燐系ガラスである。但し、 $R_2O_3$ は、 $Ga_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ の内の少なくとも一つを示し、ROは2価金属の酸化物を示す。

そして、上記の基礎ガラスに $0 < NiO \leq 15$ 、 $0 \leq CoO \leq 15$ の範囲でNiOあるいはCoOを外割り添加することによって、血液分析装置の機器に必要な透過特性を有するガラスを自由に作るができる。

例えば、 $55P_2O_5 - 26SiO_2 - 4B_2O_3 - 15Al_2O_3 - 5NiO - 0.5CoO$ という組成であれば、図面に示したような透過特性を持つことになる。比較のために、通称“熱線吸収ガラス”の透過特性も図面に併せて示した。

本発明のガラスは、光源からの赤外線を遮断し、

紫外線を利用する血液分析装置などの機器に於て、光源と照射すべき物体の間に配置する形で使用される。

【実施例】

光源に400Wの高圧水銀ランプを用いて、従来から血液分析装置などで用いられていたいわゆる“熱線吸収ガラス”及び本発明のガラスの一員体例であるところの下記に示した特性を有するガラスを100Hr照射した。

a) 組成： $55P_2O_5 - 26SiO_2 - 4B_2O_3 - 15Al_2O_3 - 5NiO - 0.5CoO$

b) 紫外線照射前の透過スペクトル：Fig.1

c) 膨張係数： $50 \times 10^{-7}/^\circ C$

d) 耐熱性、耐氷性：共に1等級

その結果、300nmでの透過率は前者の場合、8%から57%まで低下するが、後者の場合、80%から78%までで、前者ほどのソーラリゼーションによる透過率の低下は認められず、本発明によって、機器の信頼性が大幅に向上することが実証された。

また後者のガラスが光量からの熱によって割れることもなく、光量からの赤外線を遮断し、紫外線を利用する機器用として、充分使用できることが明らかになった。

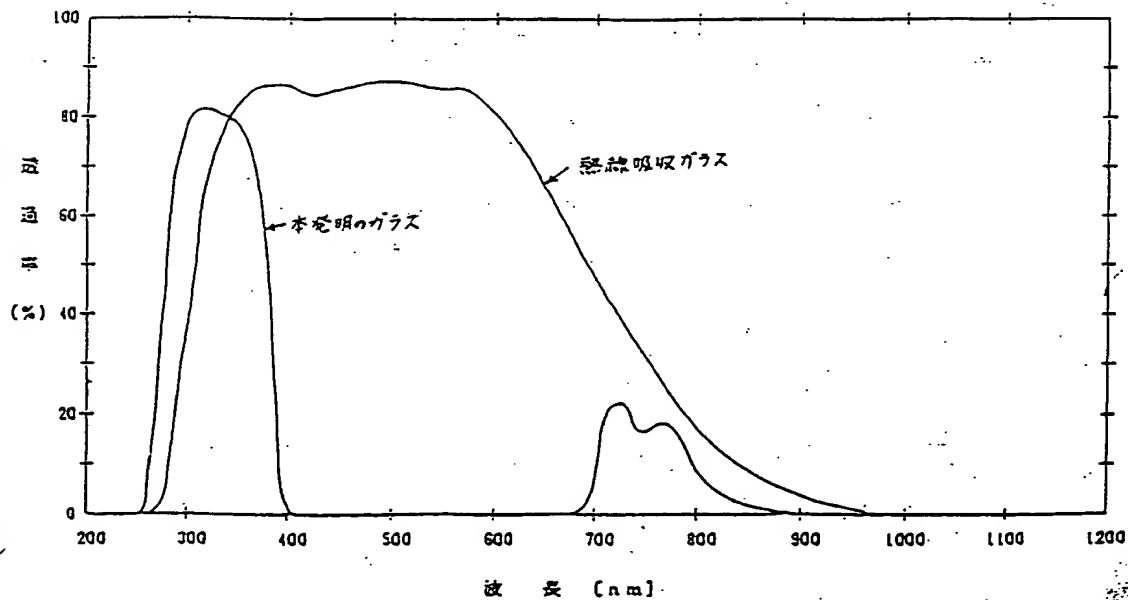
#### 【明の効果】

血液分析装置など光量からの赤外線を遮断し、紫外線を利用する機器において、従来から一般的に用いられていたいわゆる“熱線吸収ガラス”に比較して、本発明のガラスは赤外線を吸収して紫外線を透過する透過特性を有し、かつ屈折率が $70 \times 10^{-7}$ 以下であるのでソーラリゼーションなどの問題が解決でき、機器への信頼性を大幅に向上させることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

添付図面はいわゆる“熱線吸収ガラス”と本発明のガラスの紫外線照射透過スペクトルである。

出 願 人    ホーヤ株式会社  
代 理 人    明 倉 正 幸



昭和60年 8月 1日

特許庁長官 宇賀 道彦 殿

## 1. 事件の表示

昭和60年7月26日に出願した特許願

## 2. 発明の名称

紫外線透過赤外線吸収耐熱ガラスを使用した機器

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

ホーヤ 株式会社

## 4. 代理人

〒105 東京都港区西新橋1-18-14 小田会館

信和 法律 特許 事務所

(7222) 弁理士 明 倉 正 幸

電話 03(580)5617・5618

## 5. 補正の対象

特許請求の範囲の名称の欄および明細書

## 6. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲の名称を「紫外線透過赤外線吸収耐熱ガラスを使用した機器」と訂正する。

(2) 明細書全文を別紙のとおり訂正する。

$\leq 15$ 、 $0 \leq \text{CoO} \leq 15$  の範囲で  $\text{NiO}$  および  $\text{CoO}$  を外割り添加した組成を有することを特徴とする機器（但し、 $\text{R}_2\text{O}_3$  は  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  の内の少なくとも一つを示し、 $\text{RO}$  は 2 価金属の酸化物を示す）。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は血液分析装置などの如く、光源からの赤外線を遮断し、340nm 近傍の紫外線を利用する機器に関する。

## 〔従来の技術〕

例えば、血液分析装置では、光源からの340nm 近傍の紫外線を利用するが、同時に光源から発せられる赤外線を遮断する必要がある。この目的のためにこれまで2価のFeイオンの赤外域吸収バンドを利用したいわゆる「熱線吸収ガラス」が用いられて来た。

しかし、このガラスは光源からの強い紫外線を受けるとソーラリゼーションを起こし、340nm を含む紫外域にかなり強い吸収を生じる。その結果、

## 1. 発明の名称

紫外線透過赤外線吸収耐熱ガラスを使用した機器

## 2. 特許請求の範囲

1 光源からの紫外線を利用する機器において、光源と照射すべき物体の間に、赤外線を吸収して紫外線を透過する透過特性を有し、かつ屈折係数が  $70 \times 10^{-7}$  /℃以下であるNiO含有ガラスを配置することを特徴とする機器。

2 特許請求の範囲第1項記載の機器において、前記のガラスがwt%表示で、

$$35 \leq \text{P}_2\text{O}_5 \leq 70$$

$$5 \leq \text{SiO}_2 \leq 40$$

$$5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 25$$

$$0 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 20$$

$$0 \leq \text{R}_2\text{O}_3 \leq 15$$

$$0 \leq \text{RO} \leq 15$$

の範囲で上記成分を含有し、その合計量が少なくとも95wt%以上である基礎ガラスに、 $0 < \text{NiO}$

光源からの紫外線を有効に利用できなくなる。しかも、その度合いは照射時間と共に強まるため、血液分析装置の信頼性にも大きく影響する。

## 〔問題点を解決するための手段〕

本発明者は、2価のFeイオンの赤外域吸収バンドを利用したいわゆる「熱線吸収ガラス」の基礎組成と、ソーラリゼーションの関係について詳細に検討してみたが、基礎組成によってソーラリゼーションの程度に多少の差は認められるものの、基礎組成の改良だけでは実用上問題にならないレベルにまでソーラリゼーションを抑えることは極めて難しいことが分かった。

一般に紫外線透過ガラスは、紫外線照射によって生じる正孔を2価のFeイオンが捕獲するために、ソーラリゼーションを起こす訳であるが、特に「熱線吸収ガラス」の場合、熱線吸収効率を高めるために2価のFeイオンが多量に含有せしめられているため、基礎組成にはさほど関係なく、紫外線照射によってソーラリゼーションの原因である正孔が容易に生じるものと思われる。

そこで、本発明者は血液分析装置などで要求されるガラスの基本特性（紫外線を透過し、赤外線を遮断し、ソーラリゼーションを起こしにくく、かつ耐熱性があること）に立ち返り、この基本特性を満足するガラスが作れないかどうか、詳細に検討した。その結果低膨張の燐酸含有ガラスにNiを添加し（場合によってはCoも少量添加した方が好ましい）、酸化性雰囲気中で溶解したガラスであれば、上記の特性を満足することが分かった。このガラスは“熱線吸収ガラス”と異なり、可視光をほとんど透過しないが、血液分析装置などで要求されるガラスの基本特性（紫外線を透過し、赤外線を遮断し、ソーラリゼーションを起こしにくく、かつ耐熱性があること）を十分に満足する。このガラスがソーラリゼーションを起こしにくいのは、正孔捕獲中心となる2価のFeイオンなどが少ないことによる。

本発明のガラスには、Niが添加（場合によってはCoも少量添加した方が好ましい）されるこ

-15Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5NiO-0.5CoOという組成であれば、図面に示したような透過特性を持つことになる。比較のために、“熱線吸収ガラス”の透過特性も図面に併せて示した。

#### 【実施例】

光源に400Wの高圧水銀ランプを用いて、従来から血液分析装置などで用いられていた“熱線吸収ガラス”及び本発明で使用可能なガラスの一例たる下記の特性を有するガラスを100Hr照射した。

a)組成：55P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-26SiO<sub>2</sub>-4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5NiO-0.5CoO

b)紫外線照射前の透過スペクトル：図面参照

c)膨張係数：50×10<sup>-7</sup>/℃

d)耐酸性、耐水性：共に1等級

その結果、300nmでの透過率は前者の場合、82.4%から57%まで低下するが、後者の場合、80%から78%までで、前者ほどのソーラリゼーションによる透過率の低下は認められない。従って、本発明で提案されるガラスは、紫外線を利用する機器

とが必須であるが、その基礎ガラスは次に示す燐酸系ガラスが最適である。

即ち、wt%表示で、

35≤P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>≤70

5≤SiO<sub>2</sub>≤40

5≤Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≤25

0≤B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≤20

0≤R<sub>2</sub>O≤15

0≤RO≤15

から成り、これらの成分の合計値が少なくとも95wt%以上である燐酸系ガラスである。但し、R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の内の少なくとも一つを示し、ROは2価金属の酸化物を示す。

そして、上記の基礎ガラスに0<NiO≤15、0≤CoO≤15の範囲でNiOおよびCoOを外割り添加することによって、血液分析装置などの機器に必要な透過特性を持ったガラスを自由に作ることができる。

例えば、55P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-26SiO<sub>2</sub>-4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

の信頼性を大幅に向上させることが実証された。また本発明のガラスは光源からの熱によって割れることもなく、光源からの赤外線を遮断し、ソーラリゼーションを起こすことなく紫外線を透過するので、紫外線を利用する機器用として、充分使用できる。

#### 【発明の効果】

血液分析装置など光源からの赤外線を遮断して紫外線を利用する機器において、従来から一般的に用いられていたいわゆる“熱線吸収ガラス”の代わりに本発明のガラスを使用すれば、このガラスは赤外線を吸収して紫外線を透過する透過特性を有し、かつ膨張係数が70×10<sup>-7</sup>/℃以下であるのでソーラリゼーションなどの問題が解決でき、機器への信頼性を大幅に向上させることができる。

#### 図面の簡単な説明

添付図面はいわゆる“熱線吸収ガラス”と本発明で使用される紫外線透過赤外線吸収耐熱性ガラスの紫外線照射透過スペクトルである。

特開昭62- 65951(6)

出 願 人 ホーヤ株式会社  
代 理 人 明 倉 正 幸

手 続 補 正 書

昭和61年10月9日

特許庁長官 黒田明雄 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第163923号

2. 発明の名称

紫外線透過赤外線吸収耐熱ガラスを使用した機器

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

ホーヤ株式会社

4. 代 理 人

〒105 東京都港区西新橋1-18-14 小見会館

信和法律特許事務所

(7222)弁理士 明 倉 正 幸

電話03(580)5617・5618

5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」および「発明の詳細な説明」の各欄

6. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙の通りに訂正する。

(2) 明細書第5頁第14行を次のように訂正する。

「アルカリ土類金属などの2価金属の酸化物の内の少なくとも一つを示す。」

(3) 同、第6頁第16行「300nm」を「340nm」と訂正する。

7. 添付書類の目録

別 紙

1 通

(別 紙)

特許請求の範囲

1. 光源からの紫外線を利用する機器において、光源と照射すべき物体の間に、赤外線を吸収して紫外線を透過する透過特性を有し、かつ膨張係数が $70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であるNiO含有ガラスを配することを特徴とする機器。

2. 特許請求の範囲第1項記載の機器において、前記ガラスがwt%表示で、

$35 \leq \text{P}_2\text{O}_5 \leq 70$

$5 \leq \text{SiO}_2 \leq 40$

$5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 25$

$0 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 20$

$0 \leq \text{R}_2\text{O} \leq 15$

$0 \leq \text{RO} \leq 15$

の範囲で上記成分を含有し、その合計量が少なくとも95wt%以上である基礎ガラスに、 $0 < \text{NiO} \leq 15$ 、 $0 \leq \text{CoO} \leq 15$ の範囲でNiOおよびCoOを外添りで添加した組成を有することを特徴とする機器（但し、 $\text{R}_2\text{O}$ は $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ ）

特開昭62- 65951 (7)

$\text{O}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  の内の少なくとも一つを示し、 $\text{RO}$ はアルカリ土類金属など2価金属の酸化物の内の少なくとも一つを示す）。